

10/500 283  
6-29-04

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/068393 A1

(51) 国際特許分類: B01J 35/02,  
27/24, C01G 23/00 // C01B 3/04, 13/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08071

(22) 国際出願日: 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-36587 2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市  
本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堂免 一成

(DOMEN, Kazunari) [JP/JP]; 〒228-0803 神奈川県 相  
模原市 相模大野 4-2-3-1 201 Kanagawa (JP).  
原 亨和 (HARA, Michikazu) [JP/JP]; 〒231-0838 神奈川  
県 横浜市 中区 豆口台 1 7 9-3 Kanagawa (JP). 高田  
剛 (TAKATA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒228-0802 神奈川県  
相模原市 上鶴間 8-2-2 1-201 Kanagawa (JP).  
抜水 幸太 (NUKUMIZU, Kota) [JP/JP]; 〒241-0005 神  
奈川県 横浜市 旭区 白根 4-2 6-1-101 Kanagawa  
(JP).

(74) 代理人: 宮本 晴規 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001  
東京都 港区 虎ノ門一丁目 1 9 番 1 4 号 邦楽ビル 7 階  
Tokyo (JP).

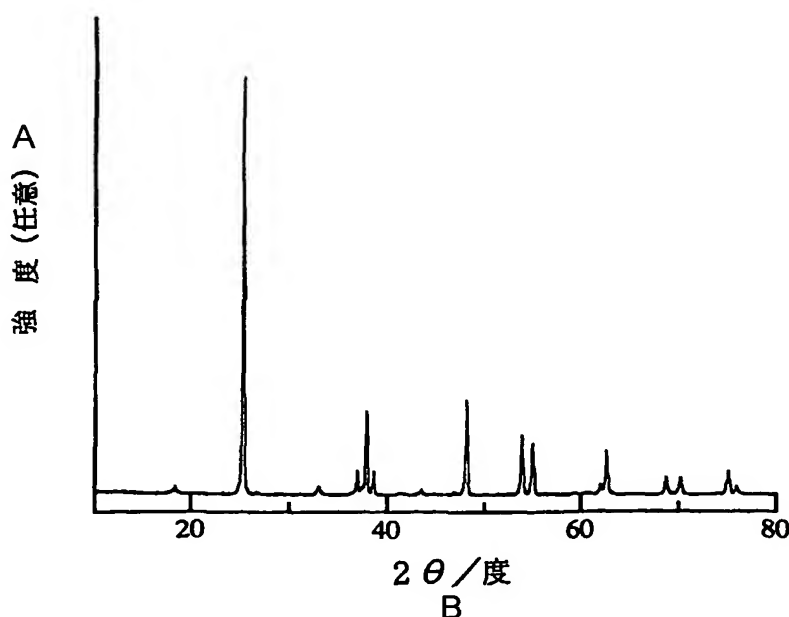
(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYST COMPRISING TITANIUM FLUORIDE NITRIDE FOR WATER DECOMPOSITION WITH VIS-  
IBLE LIGHT IRRADIATION

(54) 発明の名称: 可視光照射による水の分解用フッ化窒化チタンを含む光触媒



A...INTENSITY (ARBITRARY)  
B...2θ/DEGREE

(57) Abstract: A photocatalyst comprising a titanium fluoride nitride represented by  $\text{MeTi(IV)O}_a\text{N}_b\text{F}_c$  and obtained by doping either  $\text{Ti(IV)O}_a\text{N}_b\text{F}_c$  of an anatase structure or  $\text{Ti(IV)O}_a\text{N}_b\text{F}_c$  of a perovskite-anatase structure with at least one metal Me selected from the group consisting of alkalis and alkali metals (provided that b is 0.1 to 1, c is 0.1 to 1, and a is a value necessary for maintaining Ti(IV) and depends on b and c). This photocatalyst, which comprises the titanium fluoride nitride, is especially characterized by having deposited thereon at least one promoter selected from the group consisting of at least platinum, nickel, and palladium.

[続葉有]



WO 03/068393 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

アナタース構造の  $Ti(IV)O_aN_bF_c$  またはペロブスカイト～アナタース構造の  $Ti(IV)O_aN_bF_c$  にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属  $Me$  をドーブした  $MeTi(IV)O_aN_bF_c$  で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、 $b$ が $0.1 \sim 1$ 、 $c$ が $0.1 \sim 1$ 、 $a$ は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 $b$ および $c$ との関連で決まる。)、特に、少なくとも  $Pt$ 、 $Ni$  および  $Pd$  からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒。

## 明 細 書

可視光照射による水の分解用フッ化窒化チタンを含む光触媒

## 技術分野

本発明は、フッ化窒化チタンを含む光触媒、特に可視光でプロトンを経水素に還元、あるいは水を酸素に酸化できる水の可視光分解の可能性を持つ水の光分解反応に安定な光触媒関する。

## 背景技術

光で触媒反応を行う技術としては、光触媒能を有する固体化合物に光を照射し、生成した励起電子やホールで反応物を酸化、あるいは還元して目的物を得る方法が既に知られている。

中でも、水の光分解反応は光エネルギー変換の観点から興味を持たれている。また、水の光分解反応に活性を示す光触媒は、光吸収、電荷分離、表面での酸化還元反応といった機能を備えた高度な光機能材料と見ることができる。

工藤、加藤等は、タンタル酸アルカリ、アルカリ土類等が、水の完全光分解反応に高い活性を示す光触媒であることを多くの先行文献を挙げて説明している〔例えば、Catal.Lett.,58(1999).153-155、Chem.Lett.,(1999),1207、表面, Vol.36,No.12(1998),625-645(文献Aという)〕。

前記文献Aにおいては、水を水素または／および酸素に分解する反応を進めるのに有用な光触媒材料について解説しており、水の還元による水素生成反応、または酸化による酸素生成反応および水の

## 2

完全光分解反応用光触媒についての多くの示唆をしている。

また、白金、NiOなどの助触媒を担持した光触媒などについても言及している。

しかしながら、ここで解説されているものは、非金属としては酸素を含むものが主である。また、多くの固体光触媒は価電子帯と伝導帯の間にある禁制帯の幅、即ち、バンドギャップエネルギーが大きいため( $> 3 \text{ eV}$ )、低いエネルギーの可視光(エネルギー： $3 \text{ eV}$ 未満)で作動することができない。一方、バンドギャップエネルギーが小さく、可視光で電子、ホールを生ずることのできる従来の固体光触媒のほとんどは水の光分解反応等の反応条件下で光腐食作用を受ける。例えばCdS、Cu-ZnS等はバンドギャップは $2.4 \text{ eV}$ であるが酸化的な光腐食作用を受けるため、触媒反応が限定されている。一方、地表に到達する太陽光のほとんどはエネルギーの小さい可視光であり、太陽光で効率的に多様な触媒反応を進行させるためには可視光で作動し、かつ、光触媒反応下において安定な光触媒が必要不可欠である。しかしながら上述のように従来の技術で満足できるものは存在しなかった。

前記したように地表で利用できる太陽光のほとんどは可視光であるため、可視光で励起電子とホールを生成でき、かつ、酸化および還元の種々の反応条件下で安定な光触媒を開発する必要があった。従来の安定な光触媒のほとんどは金属酸化物、すなわち非金属元素として酸素を含むものである。このようなものでは、伝導帯及び価電子帯のエネルギー的な位置関係は酸素の価電子( $O 2p$ )軌道のエネルギーによって大きく支配されるため、バンドギャップエネルギーが大きく、可視光で光触媒機能を発現させることができない。

## 3

かった。そこで、本発明者らは、価電子のエネルギーが酸素より高い元素を金属と化合させ、それらの価電子軌道を混成させた場合、価電子帯のエネルギー的位置が高くなり、バンドギャップエネルギーを小さくすることができることが予想され、このような化合物の中で光触媒反応条件下、安定なものを見出すことができれば、可視光で作動する新しい光触媒を創出できるものと考えていた。

窒素原子の価電子は酸素原子のそれに比べ高いエネルギーをもつため、窒素原子を含有する金属化合物のバンドギャップエネルギーは金属酸化物のそれに比べ小さくすることができ、適切な量の窒素原子と結合した金属及び金属化合物は長波長の可視光の吸収によって励起電子とホールを生成することが可能となり、可視光で作動する光触媒となると考えた。そして、本発明者らは、このような光触媒の中で可視光の光分解等の反応条件下でも安定である化合物を見出すべく鋭意検討して、少なくとも1つの遷移金属を含むオキシナイトライドからなる化合物が前記条件を満たす光触媒として機能することを発見し、前記課題を解決した発明として既に提案している（特願2000-256681;2000年8月28日）。その化合物の多くはペロブスカイト結晶構造を取り、前記光触媒反応条件下の安定性の効果はこれによるものと推測された。

前記推測に基づいて発見された可視光活性の化合物として、TaやNbを含むものでは安定なものが得られるが、Ti(IV)を含む化合物では安定なものを得ることが困難であった。そこで、本発明者らは、Ti(IV)を含む化合物において、前記ナイトライド結合軌道の混成の原理による可視光活性の光触媒として有用な化合物をいかにしたら容易に得られるかを検討した。前記検討の中で

## 4

前記原理に基づく特性の確認は有用と考えた。

本発明の課題は、 $Ti(IV)$ のナイトライド結合を持つ可視光活性の光触媒として安定な化合物を提供することであり、また、前記化合物の製造方法を提供することである。そこで、いかにしたら、光触媒活性を持つ $Ti(IV)$ を含む化合物にナイトライド結合を導入できるかを色々検討する中で、 $Ti(IV)$ がF結合を含む場合、 $Ti(IV)$ のナイトライド結合の導入が可能であることを見出し、 $TiO_aN_bF_c$ 、 $MeTiO_aN_bF_c$ 化合物類を用いることによりナイトライド結合を持つ $Ti(IV)$ を含む化合物の合成が可能であり、得られた化合物が可視光で活性、特に水の光分解により水素または酸素を生成させる触媒としての可能性を見出し、前記本発明の課題を解決することができた。 $TiO_aN_bF_c$ および $MeTiO_aN_bF_c$ 化合物類において、 $Me$ は $Sr$ などのアルカリ土類金属であり、 $c$ は $0.1 \sim 1$ 、 $b$ は $0.1 \sim 1$ であり、好ましくは $b \geq 0.3$ であり、 $a$ は前記 $c$ および $b$ との関連において決まる値である。

因みに、従来の方法で酸化チタンをアンモニアで窒化すると、還元反応が起こり $Ti^{3+}$ が生成してしまい、また、還元反応を抑制するため窒化条件を温和にすると十分な窒素を材料に導入することができないために、ナイトライド結合を持つ $Ti(IV)$ を含む化合物の合成が不可能であり、材料の可視光応答性がひくく、 $600\text{ nm}$ 付近の可視光を吸収することができない。このようなことから、前記ナイトライド結合を持つ $Ti(IV)$ を含む化合物の合成方法は画期的なものである。

## 発明の開示

本発明の第1は、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 $Me$ をドーブした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、 $b$ が $0.1 \sim 1$ 、 $c$ が $0.1 \sim 1$ 、 $a$ は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 $b$ および $c$ との関連で決まる。)である。好ましくは、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒であり、より好ましくは、少なくとも $Pt$ 、 $Ni$ および $Pd$ からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒である。

本発明の第2は、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 $Me$ をドーブした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、 $b$ が $0.1 \sim 1$ 、 $c$ が $0.1 \sim 1$ 、 $a$ は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 $b$ および $c$ との関連で決まる。)からなる光水分解用触媒である。好ましくは、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒であり、より好ましくは、少なくとも $Pt$ 、 $Ni$ 、 $Ru$ および $Pd$ からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記各フッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒である。

本発明の第3は、 $(NH_4)_2TiF_dX_{8-d}$ で表され、少なくとも $F$

を含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとハロゲン化アンモニウムとを等モル～ハロゲン化アンモニウムを少量過剰で最高温度  $200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $300^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、で焼成して粗原料を形成し、次いで該粗原料を酸素原子換算でアンモニアに対して  $0.02\% \sim 10.00\%$  の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気で最高温度  $350^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  で5時間以上窒化熱合成して  $\text{Ti}(\text{IV})\text{O}_a\text{N}_b\text{F}_c$  からなる光触媒を製造する方法である。

発明の第4、 $\text{TiF}_x\text{X}_{6-x}$  および／または  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_a\text{X}_{6-a}$  で表され少なくともFを含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムと  $\text{SrO}$ 、 $\text{SrOH}$  および  $\text{SrX}$  からなる群から選択される少なくとも一種とを焼成して粗原料、または  $\text{SrTiF}_6$  を形成し、次いで該粗原料または  $\text{SrTiF}_6$  を酸素原子換算でアンモニアに対して  $0.02 \sim 10.00\%$  の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気、最高温度  $350^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$  で5時間以上窒化熱合成して  $\text{SrTi}(\text{IV})\text{O}_a\text{N}_b\text{F}_c$  からなる光触媒を製造する方法である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物のX線回折線である。

第2図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫外・可視吸収特性を示す（拡散反射スペクトルから得られる。以下同じ）。

第3図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白



金 3 % 担持した光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での 1 0 v o l . % メタノール水溶液からの  $H_2$  を生成する反応の経時変化を示す。

第 4 図は、第 3 図の光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での A g N O <sub>3</sub> 水溶液からの O <sub>2</sub> を生成する反応の経時変化を示す。

第 5 図は、実施例 2 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の X 線回折線である。

第 6 図は、実施例 2 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 7 図は、実施例 2 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白金 3 % 担持した光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での 1 0 v o l . % メタノール水溶液からの  $H_2$  を生成する反応の経時変化を示す。

第 8 図は、第 7 図の光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での A g N O <sub>3</sub> 水溶液からの O <sub>2</sub> を生成する反応の経時変化を示す。

第 9 図は、実施例 3 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の X 線回折線である。

第 1 0 図は、実施例 3 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 1 1 図は、実施例 3 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白金 3 % 担持した光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での 1 0 v o l . % メタノール水溶液からの  $H_2$  を生成する反応の経時変化を示す。

第 1 2 図は、第 1 1 図の光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での A g N O <sub>3</sub> 水溶液からの O <sub>2</sub> を生成する反応の経時変化を示

す。

第 1 3 図は、実施例 4 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の X 線回折線である。

第 1 4 図は、実施例 4 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 1 5 図は、実施例 4 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白金 3 % 担持した光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での 1 0 v o l . % メタノール水溶液からの  $H_2$  を生成する反応の経時変化を示す。

第 1 6 図は、第 1 5 図の光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での  $A g N O_3$  水溶液からの  $O_2$  を生成する反応の経時変化を示す。

第 1 7 図は、実施例 5 の  $S r T i O N F$  材料の紫外・可視吸収特性を示す。

第 1 8 図は、実施例 5 の  $S r T i O N F$  材料に白金 1 重量 % 担持した光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での 1 0 v o l . % メタノール水溶液からの  $H_2$  を生成する反応の経時変化を示す。

第 1 9 図は、第 1 8 図の光触媒による 4 2 0 n m 以上の可視光での  $A g N O_3$  水溶液からの  $O_2$  を生成する反応の経時変化を示す。

第 2 0 図は、比較例 1 の市販の酸化チタン P 2 5 焼成後の化合物の X 線回折線である。

第 2 1 図は、第 2 0 図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 2 2 図は、比較例 2 の酸化チタンをアンモニア  $N H_3$  気流中で最高温度 6 0 0 °C で、1 5 時間焼成した窒化化合物の X 線回

折線である。

第 2 3 図は、第 2 2 図の窒化化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 2 4 図は、市販されているチタン酸ストロンチウム  $\text{SrTiO}_3$  の X 線回折線である。

第 2 5 図は、第 2 4 図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 2 6 図は、比較例 4 の市販されているチタン酸ストロンチウム  $\text{SrTiO}_3$  をアンモニア  $\text{NH}_3$  気流中下において、昇温速度  $10\text{ K/分}$  で  $400^\circ\text{C}$  ( $673\text{ K}$ ) まで昇温した後、この温度で 5 時間保持した化合物の X 線回折線である。

第 2 7 図は、第 2 6 図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明の光触媒類は、請求の範囲で記載された構成要件を満足すれば得られる。

$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_d\text{X}_{6-d}$  の化学組成のものとしては、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_2\text{Cl}_4$  などを好ましいものとして挙げることができる。

$\text{SrTi(IV)O}_a\text{N}_b\text{F}_c$  の化学組成のものを作製する粗原料を得るための原料としては、 $\text{TiF}_4$  と  $\text{SrF}_2$  とを混合したものを好ましいものとして挙げるができる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示によ

## 10

り本発明が限定的に解釈されるものではない。

## 実施例 1

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ )と塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物を金管の中に入れ、口を溶接によって封じる。この封じた金管を電気炉の中で $400^\circ\text{C}$  ( $673\text{ K}$ ) , 12時間焼成する。焼成後、酸素を含んだアンモニア気流下 (アンモニア流速  $0.2\text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  , 酸素流速  $1\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) で $600^\circ\text{C}$  ( $873\text{ K}$ ) , 12時間の窒化により合成した。

白金の上記材料への担持は、 $0.1\text{ mol} \cdot 0.1\text{ mol dm}^{-3}$  のテトラアンミンジクロロ白金  $\text{Pt}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$  溶液  $0.00357\text{ dm}^3$  (Pt 3 wt%)を上記材料  $0.3\text{ g}$  に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを $300^\circ\text{C}$  ( $573\text{ K}$ ) で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第1図に示す。図中の回折ピークはすべてTiNF(論文; Angew. Chem. Int. Ed. Engle. 27 (1988), No.7から引用。)に帰属され、TiNFの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収特性(拡散反射スペクトルから得られる。以下同じ)を第2図に示す。第2図より、上記材料は $600\text{ nm}$ までの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果よりTi:O:N:Fは1:1.76:0.13:0.10 ( $\text{TiO}_{1.76}\text{N}_{0.13}\text{F}_{0.10}$ )となった。

第3図に上記のとおり白金3%担持した材料  $0.2\text{ g}$  を  $10\text{ vol. \%}$  メタノール水溶液  $0.310\text{ dm}^3$  に懸濁し、 $420\text{ nm}$  以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源

## 1 1

は300Wキセノンランプを用い、カットオフフィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第4図に上記材料0.2gを0.01mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液0.310dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第4図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、TiNFは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを経水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

## 実施例2

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム〔(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>〕と塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物をガラス管の中に入れ、中を真空にして口を溶接によって封じる。この封じたガラス管を電気炉の中で400℃(673K)、12時間焼成する。焼成後、酸素を含んだアンモニア気流下(アンモニア流速0.04dm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>、酸素流速0.2cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>)、500℃(773K)、10時間の窒化により合成した。白金の上記材料への担持は、0.1mol dm<sup>-3</sup>のテトラアンミンジクロロ白金Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>溶液0.00357dm<sup>3</sup>(Pt 3wt%)を上記材料0.3gに湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを300℃(573K)で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第5図に示す。第5図中の回折ピーク

## 1 2

はすべて  $TiNF$ （前記論文参照）に帰属され、 $TiNF$ の生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収特性を第6図に示す。第6図より、上記材料は600nmまでの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果より  $Ti : O : N : F$  は  $1 : 1.64 : 0.14 : 0.30$  となった。

第7図に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液0.310dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300キセノンランプを用い、カットオフフィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。第7図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第8図に上記材料0.2gを0.01mol/dm<sup>3</sup>  $AgNO_3$ 水溶液0.310dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第8図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、 $TiNF$ は420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを実素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

## 実施例 3

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム〔 $(NH_4)_2TiF_6$ 〕と塩化アンモニウム( $NH_4Cl$ )をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物をガラス管の中に入れ、中を真空にして口を溶接によって封じる。この封じたガラス管を電気炉の中で400℃

## 13

(673K), 12時間焼成する。焼成後、不活性ガス気流下で300℃ (573K), 10時間焼成後、酸素を含んだアンモニア気流下 (アンモニア流速  $0.2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 酸素流速  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 600℃ (873K), 15時間の窒化により合成した。白金の上記材料への担持は、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  のテトラアンミンジクロロ白金  $\text{Pt}(\text{NH}_4)_3\text{Cl}_2$  溶液  $0.00357 \text{ dm}^3$  (Pt 3 wt%) を上記材料 0.3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを300℃ (573 K) で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第9図に示す。第9図中の回折ピークはすべてTiNFに帰属され、TiNFの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収特性を第10図に示す。第10図より、上記材料は600nmまでの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果よりTi : O : N : Fは1 : 1.74 : 0.13 : 0.14となった。

第11図に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液  $0.310 \text{ dm}^3$  に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300Wキセノンランプを用い、カットオフフィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。第11図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第12図に上記材料0.2gを $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  水溶液  $0.310 \text{ dm}^3$  に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第12図より、上記材料は420nm以上の可視光照射

## 14

下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、TiNFは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

## 実施例4

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸ニアンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 〕と塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物を金管の中に入れ、溶接によって封じる。この封じた金管をガラス管の中に入れる。ガラス管の中真空にした後、口を溶接によって封じる。この管を電気炉の中で400℃(673K)、12時間焼成する。焼成後、不活性ガス気流下で300℃(573K)、10時間焼成し、さらに酸素を含んだアンモニア気流下(アンモニア流速 $0.04\text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , 乾燥空気 $0.2\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )でアンモニア気流下で流速 $0.04\text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  500℃(773K)、10時間の窒化により合成した。白金の上記材料への担持は、 $0.1\text{ mol dm}^{-3}$ のテトラアンミンジクロロ白金 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液 $0.00357\text{ dm}^3$ (Pt 3 wt%)を上記材料0.3gに湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを300℃(573K)で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第13図に示す。第13図中の回折ピークはすべてTiNF(前記論文参照)に帰属され、TiNFの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を第14図に示す。第14図より、上記材料は600nmまでの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果よりTi:O:N:Fは1:1.45:0.30:0.20となった。



## 15

第15図に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液0.310dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300Wキセノンランプを用い、カットオフフィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。第15図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、第16図に上記材料0.2gを0.01mol/dm<sup>3</sup>AgNO<sub>3</sub>水溶液0.310dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第16図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

以上のことから、TiNFは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

## 実施例5

フッ化チタンTiF<sub>4</sub>(0.9g)とフッ化ストロンチウムSrF<sub>2</sub>(0.6g)をAr雰囲気中で混合し、金チューブに封管する。さらにこれをパイレックスガラス管内に真空封管して、10K/分で昇温した後、450℃で8時間保ち、その後室温まで降温することにより、SrTiF<sub>6</sub>を合成した。これを、酸素を含んだアンモニア気流下(アンモニア流速0.4dm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>, 酸素流速0.4cm<sup>3</sup>・min<sup>-1</sup>)で流速40dm<sup>3</sup>/分のアンモニアNH<sub>3</sub>気流中下において、昇温速度10K/分で673Kまで昇温した後、この温度で5時間

## 16

保ち、その後Ar気流中下で室温まで降温することによりSrTiONF材料を合成した。元素分析の結果よりSr:Ti:O:N:Fは1:2.35:0.30:0.40となった。助触媒であるPtは塩化白金酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ を以下に示す反応溶液中に懸濁して光を照射して行う光電着によって触媒上に析出させた。助触媒の含浸量は、0.1~10重量%の範囲で変更できる。

上記材料の紫外・可視吸収を第17図に示す。第17図より、上記材料は600nmまでの可視光を吸収することがわかった。第18図に上記の通り白金1重量%を担持させた光触媒0.2gを10

Vol%のメタノール水溶液0.200 $\text{dm}^3$ に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300Wキセノンランプを用い、420nm以下の波長光をカットする波長フィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。第18図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成することがわかった。また、第19図に上記材料0.2gを0.01モル/ $\text{dm}^3$   $\text{AgNO}_3$ 水溶液0.200 $\text{dm}^3$ に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。第19図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成することがわかった。以上のことから、SrTiONFは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを経水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

## 比較例 1

日本エアロジル社製酸化チタンP25を使用した。白金の上記材

## 17

料への担持は、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ のテトラアンミンジクロロ白金  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  溶液  $0.00357 \text{ dm}^3$  (Pt 3 wt%)を上記材料 0.3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを  $300^\circ\text{C}$  ( $573 \text{ K}$ ) で2時間水素により還元処理を行った。

上記材料のX線回折を第20図に示す。第20図中には、酸化チタンのアナターゼ相とルチル相の回折ピークが観られた。上記材料の紫外・可視吸収特性を第21図に示す。第21図より、上記材料は  $400 \text{ nm}$  までの紫外光のみを吸収し、可視光領域に吸収を持たないことがわかった。

実施例 1 と同様の条件で水素生成反応と酸素生成反応を行ったが、水素、酸素ともに生成しなかった。以上のことから、酸化チタン P 25 は  $420 \text{ nm}$  以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力はない。

## 比較例 2

酸化チタンを流速  $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  のアンモニア  $\text{NH}_3$  気流中下、昇温速度  $10 \text{ K min}^{-1}$  で  $600^\circ\text{C}$  ( $873 \text{ K}$ ) まで昇温した後、この温度で15時間焼成することで窒化物を得た。白金の上記材料への担持は、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  テトラアンミンジクロロ白金  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  溶液  $0.00357 \text{ dm}^3$  (Pt 3 wt%)を上記材料 0.3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを  $300^\circ\text{C}$  ( $573 \text{ K}$ ) で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第22図に示す。第22図中に酸化チタンのアナターゼ相が観られた。上記材料の紫外・可視吸収特性を第23図に示す。第23図より、上記材料は  $400 \text{ nm}$  までの紫外光のみを吸収し、可視光領域に吸収を持たないことがわかった。

## 18

実施例 1 と同様の条件で水素生成反応と酸素生成反応を行ったが、水素、酸素は生成しなかった。以上のことから、酸化チタンの窒化物では  $420\text{ nm}$  以上の波長を有する可視光でプロトン水を水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力はない。

## 比較例 3

市販されているチタン酸ストロンチウム  $\text{SrTiO}_3$  を用いた。助触媒である Pt は塩化白金酸  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  を以下に示す反応溶液中に懸濁して光を照射して行う光電着によって触媒上に析出させた。助触媒の含浸量は、 $0.1 \sim 10$  重量% の範囲で変更できる。

焼成後の材料の X 線回折を第 24 図に示す。第 24 図中の回折ピークは  $\text{SrTiO}_3$  に帰属された。上記材料の紫外・可視吸収特性を第 25 図に示す。第 25 図より、上記材料は  $370\text{ nm}$  までの紫外光を吸収することがわかった。実施例 1 と同様に可視光照射下で反応を行ったとき  $\text{H}_2$  および  $\text{O}_2$  の生成は見られなかった。

## 比較例 4

市販されているチタン酸ストロンチウム  $\text{SrTiO}_3$  を、流速  $40\text{ dm}^3/\text{分}$  のアンモニア  $\text{NH}_3$  気流中下において、昇温速度  $10\text{ K}/\text{分}$  で  $400^\circ\text{C}$  ( $673\text{ K}$ ) まで昇温した後、この温度で 5 時間保ち、その後 Ar 気流中下で室温まで降温することにより  $\text{SrTi}(\text{O}, \text{N})_x$  材料を合成した。助触媒である Pt は塩化白金酸  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  を以下に示す反応溶液中に懸濁して光を照射して行う光電着によって触媒上に析出させた。助触媒の含浸量は、 $0.1 \sim 10$  重量% の範囲で変更できる。

焼成後の材料の X 線回折を第 26 図に示す。第 26 図中の回折ピークは  $\text{SrTiO}_3$  に帰属された。上記材料の紫外・可視吸収特性

## 19

を第27図に示す。第27図より、上記材料は約600nmまでの可視光を吸収することがわかった。しかし、長波長側には還元によって生じる $Ti^{3+}$ に由来すると予想できる吸収が観測された。実施例と同様に可視光照射下で反応を行ったとき $H_2$ および $O_2$ の生成は、みられなかった。

以上のことから、 $SrTiO_3$ をアンモニア中で窒化しても、420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有する材料を得ることができなかった。

## 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明の $Ti(IV)$ のナイトライド結合を導入した $TiO_aN_bF_c$ 、 $MeTiO_aN_bF_c$ 化合物類（ここで、 $Me$ は $Sr$ などのアルカリ土類金属である。 $c$ は0.1～1， $b$ は0.1～1であり、好ましくは $b \geq 0.3$ であり、 $a$ は前記 $c$ および $b$ との関連において決まる。）は可視光において光触媒活性があるという。優れた効果がもたらされる。

## 20

## 請 求 の 範 囲

1.  $Ti(IV)O_aN_bF_c$ 。または  $Ti(IV)O_aN_bF_c$  にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属  $Me$  をドーブした  $MeTi(IV)O_aN_bF_c$  で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒（但し、 $b$  が  $0.1 \sim 1$ 、 $c$  が  $0.1 \sim 1$ 、 $a$  は  $Ti(IV)$  を維持する値であり、 $b$  および  $c$  との関連で決まる。）。
2. 少なくとも  $Pt$ 、 $Ni$  および  $Pd$  からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 1 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。
3.  $Ti(IV)O_aN_bF_c$  はアナタース構造、そして  $MeTi(IV)O_aN_bF_c$  はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする請求の範囲 1 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。
4. 少なくとも  $Pt$ 、 $Ni$  および  $Pd$  からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 3 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。
5.  $Ti(IV)O_aN_bF_c$ 。または  $Ti(IV)O_aN_bF_c$  にアルカリ又はアルカリ金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属  $Me$  をドーブした  $MeTi(IV)O_aN_bF_c$  で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒（但し、 $b$  が  $0.1 \sim 1$ 、 $c$  が  $0.1 \sim 1$ 、 $a$  は  $Ti(IV)$  を維持する値であり、 $b$  および  $c$  との関連で決まる。）からなる光水分解用触媒。
6. 少なくとも  $Pt$ 、 $Ni$ 、 $Ru$  および  $Pd$  からなる群から選択

## 21

される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲5に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

7.  $Ti(IV)O_aN_bF_c$  はアナタース構造、そして  $MeTi(IV)O_aN_bF_c$  はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする請求項5に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

8. 少なくともPt、NiおよびPdからなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲7に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

9.  $(NH_4)_2TiF_6X_{6-d}$  で表され、少なくともFを含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとハロゲン化アンモニウムとを等モル～ハロゲン化アンモニウムを少量過剰で最高温度200℃～500℃で焼成して粗原料を形成し、次いで該粗原料を酸素原子換算でアンモニアに対して0.02%～10.00%の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気中で最高温度350℃～700℃で5時間以上窒化熱合成して  $Ti(IV)O_aN_bF_c$  からなる光触媒を製造する方法。

10.  $TiF_xX_{6-x}$  および／または  $(NH_4)_2TiF_6X_{6-d}$  で表され少なくともFを含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとSrO、SrOHおよびSrXからなる群から選択される少なくとも一種とを焼成して粗原料、または  $SrTiF_6$  を形成し、次いで該粗原料または  $SrTiF_6$  を酸素原子換算でアンモニアに対して0.02～10.00%の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気中で、最高温度350℃～700℃で5時間以上窒化熱合成して  $SrTi(IV)O_aN_bF_c$  からなる光触

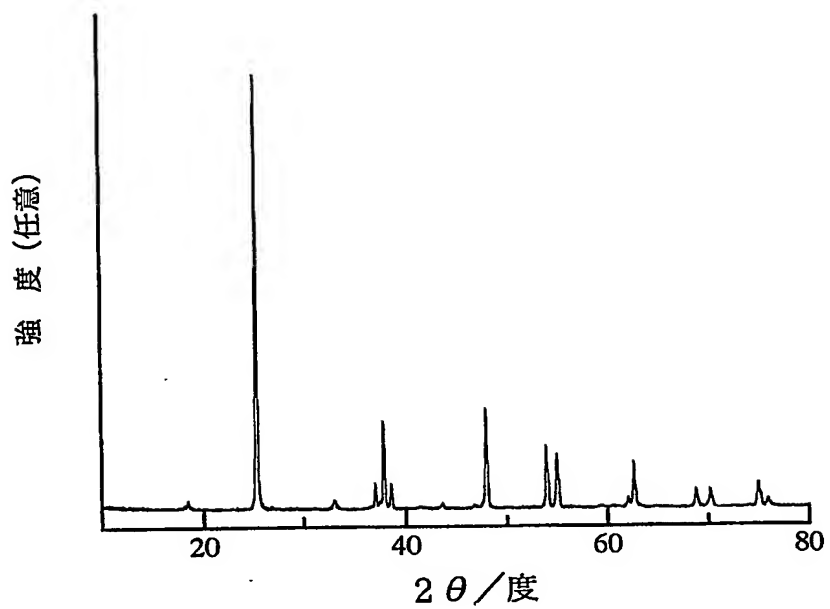
2 2

媒を製造する方法。

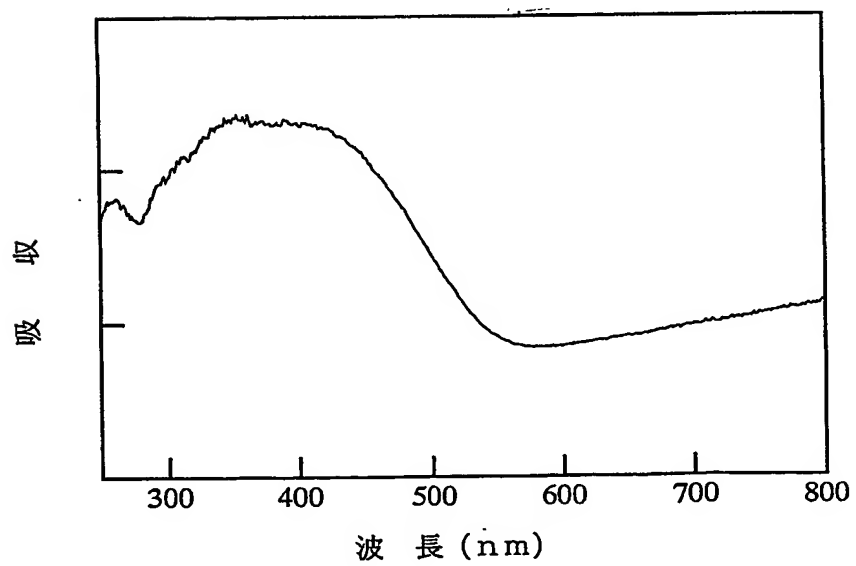


1 / 14

第1図

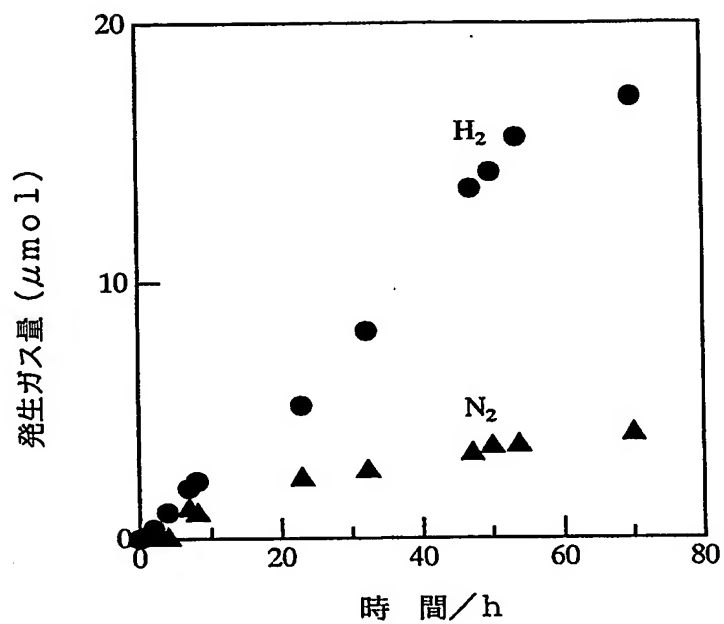


第2図

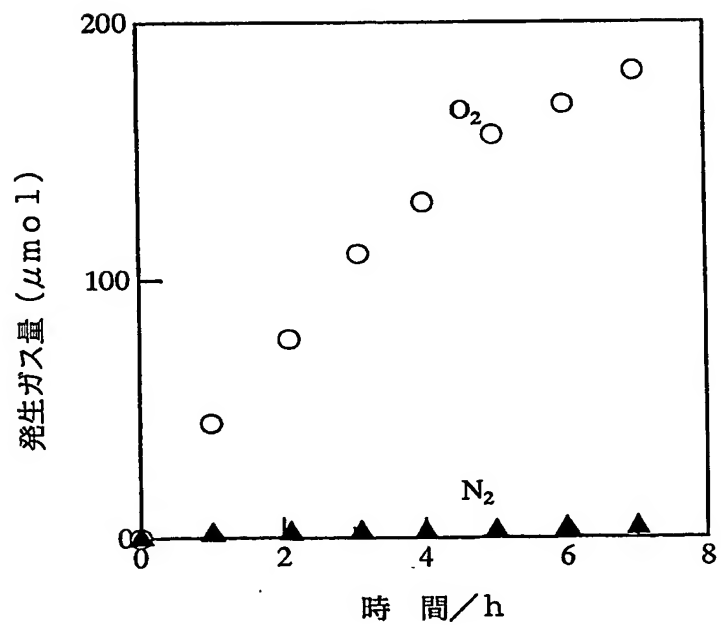


2 / 14

第3図

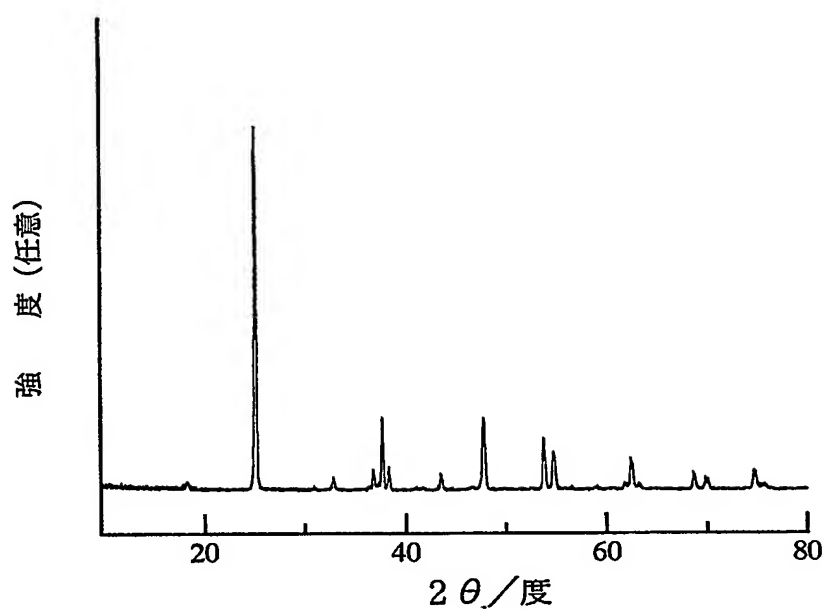


第4図

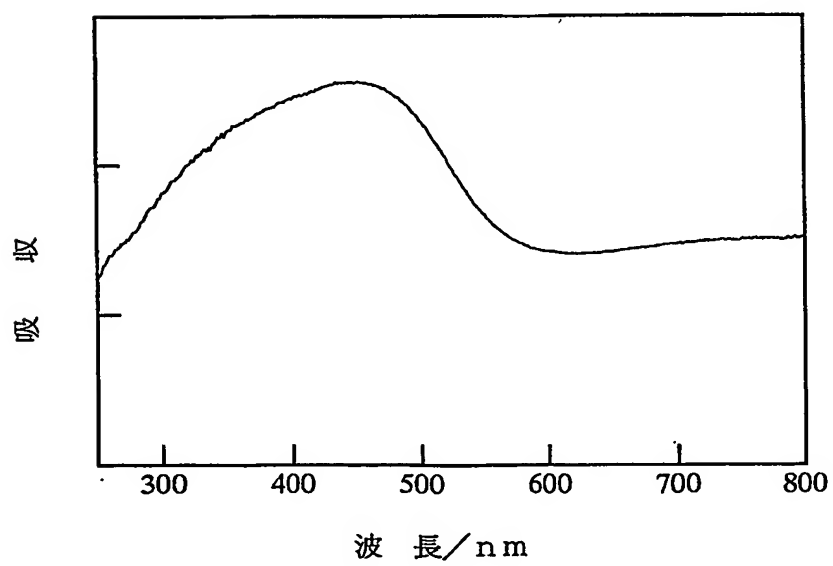


3 / 14

第5図

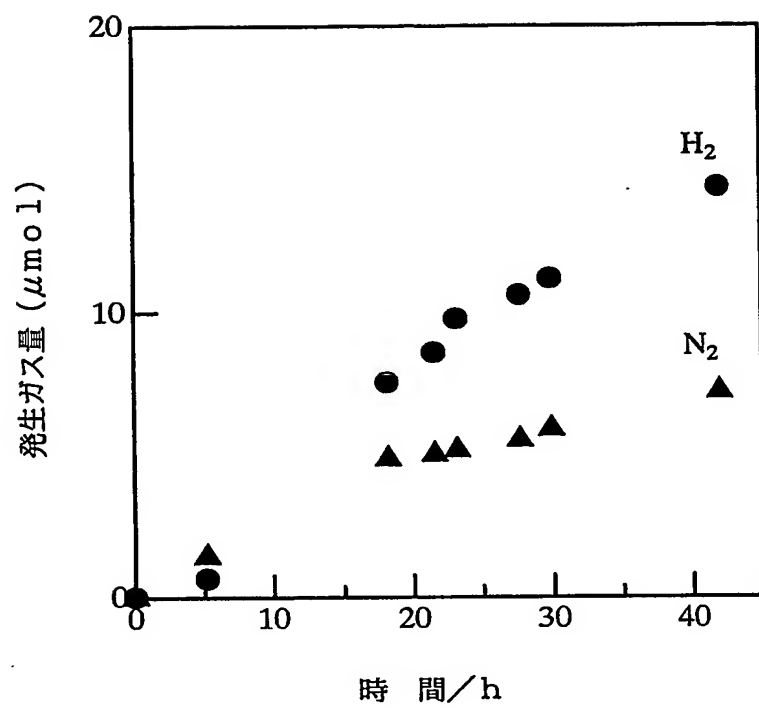


第6図



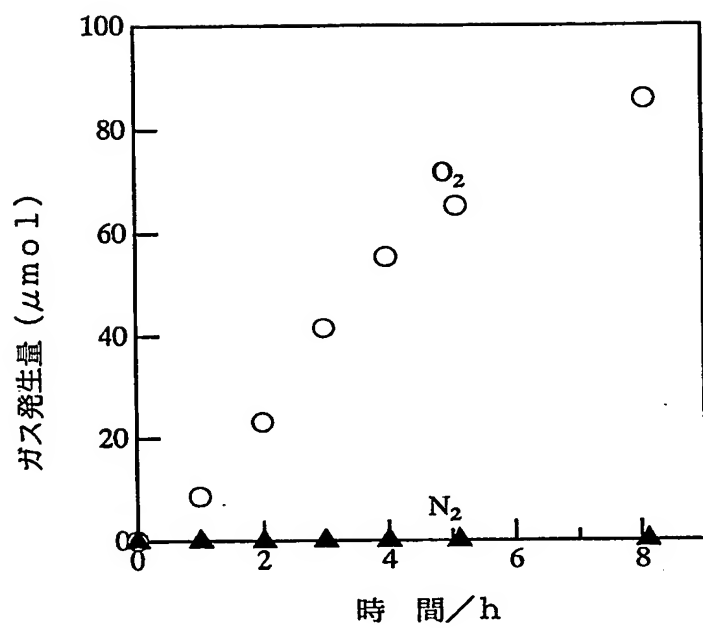
4 / 14

第7図

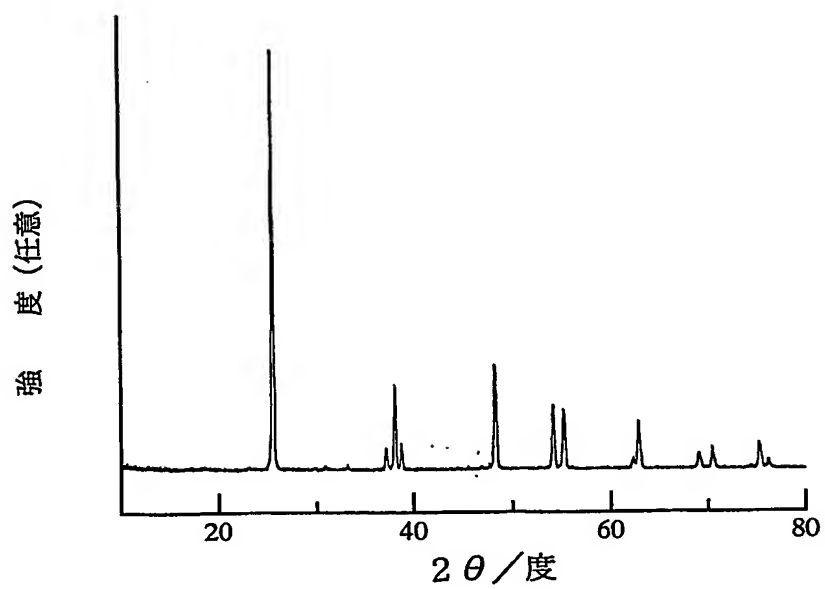


5 / 14

第8図

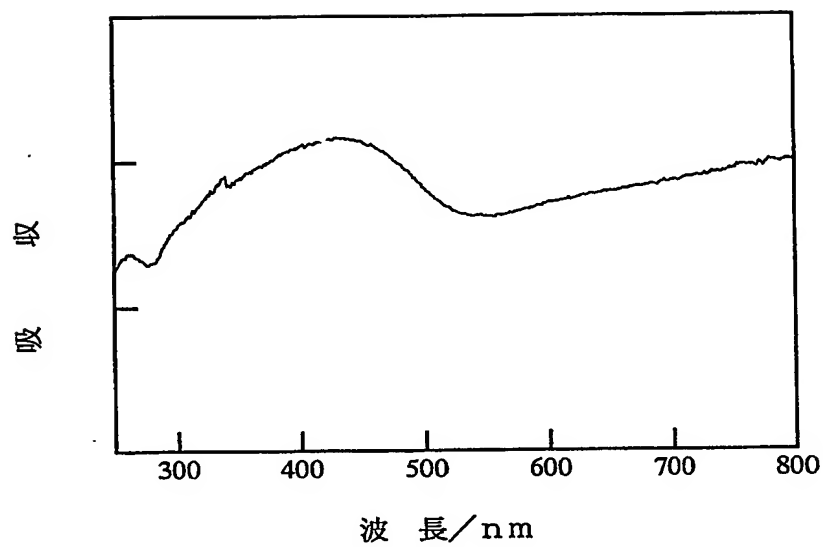


第9図

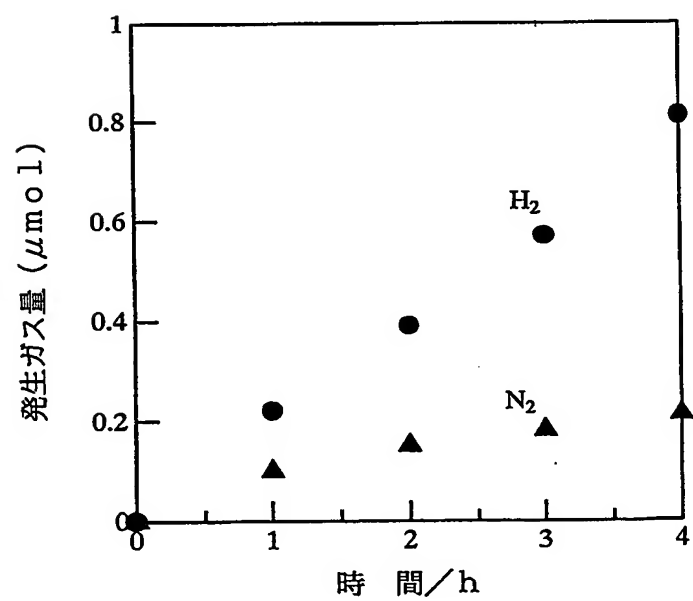


6/14

第10図

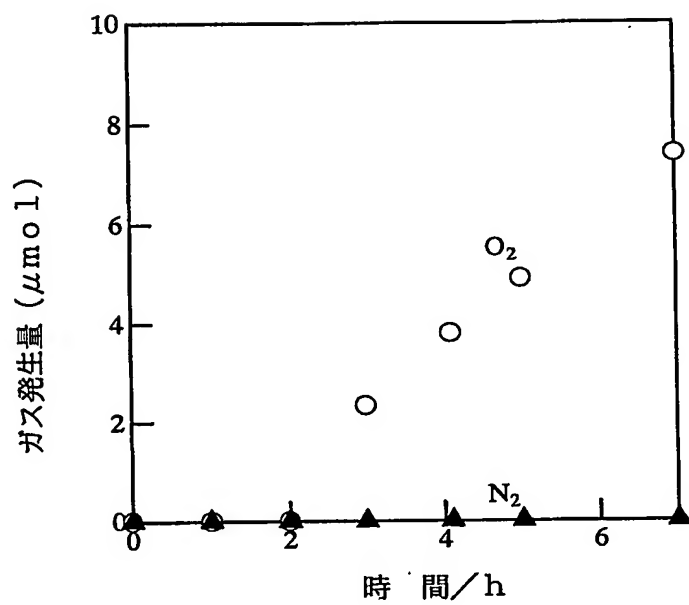


第11図

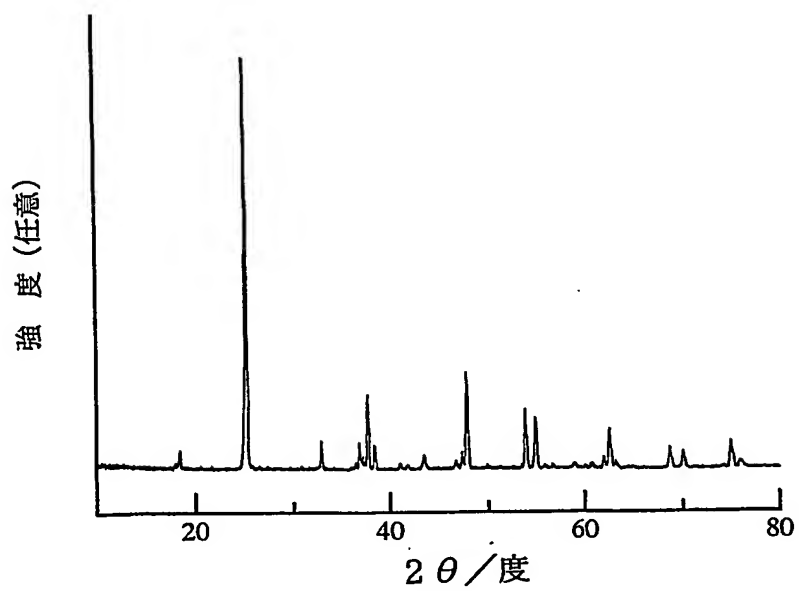


7/14

第12図

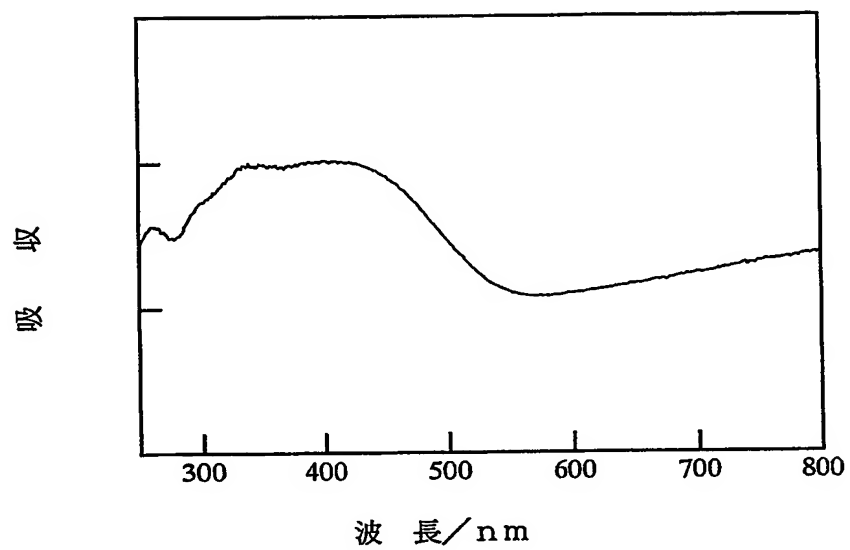


第13図

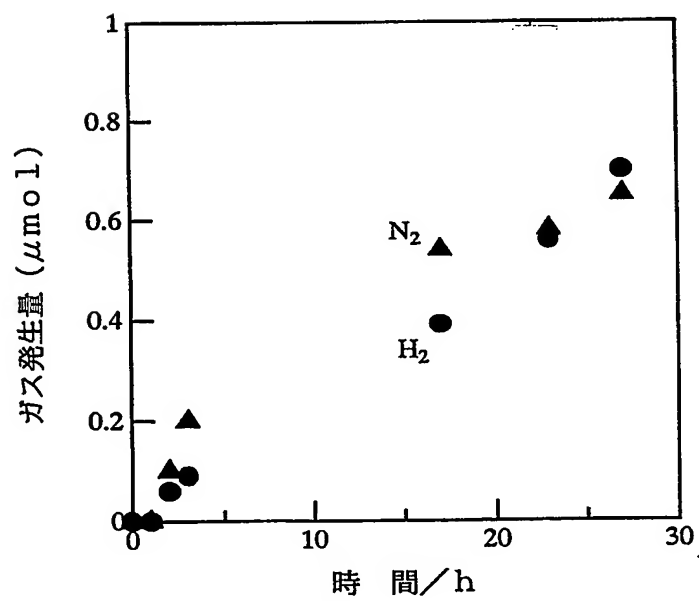


8/14

第14図



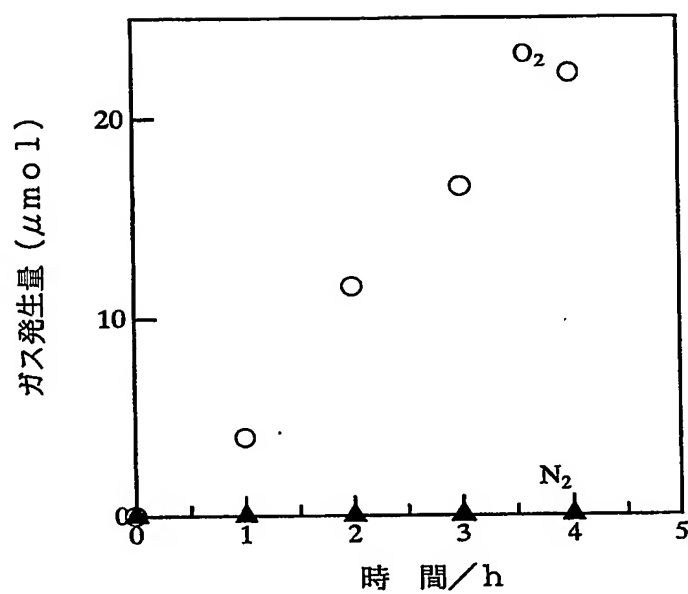
第15図



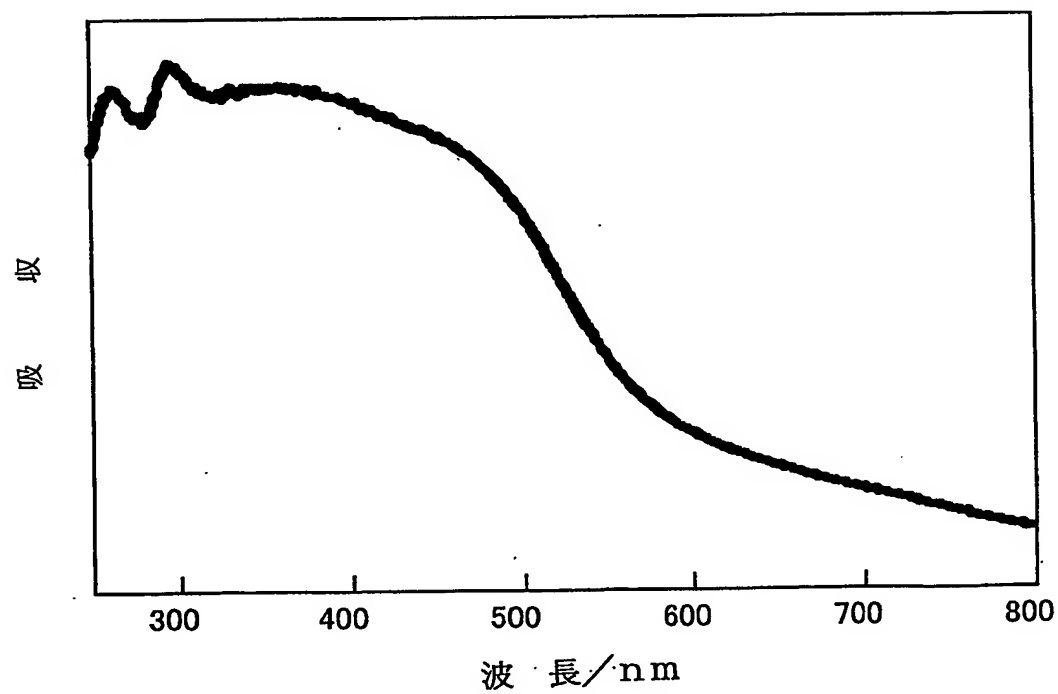


9/14

第16図

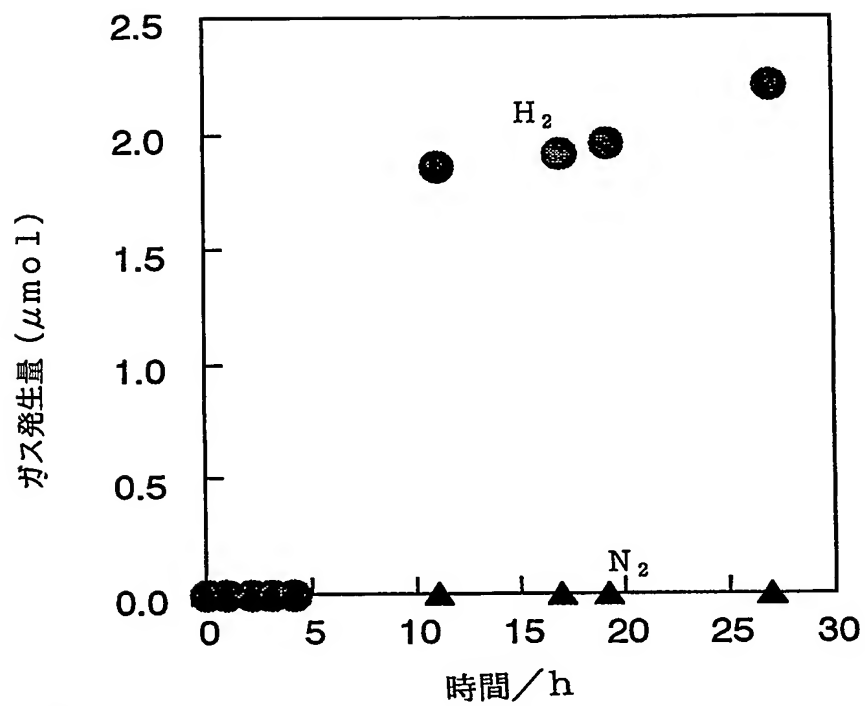


第17図

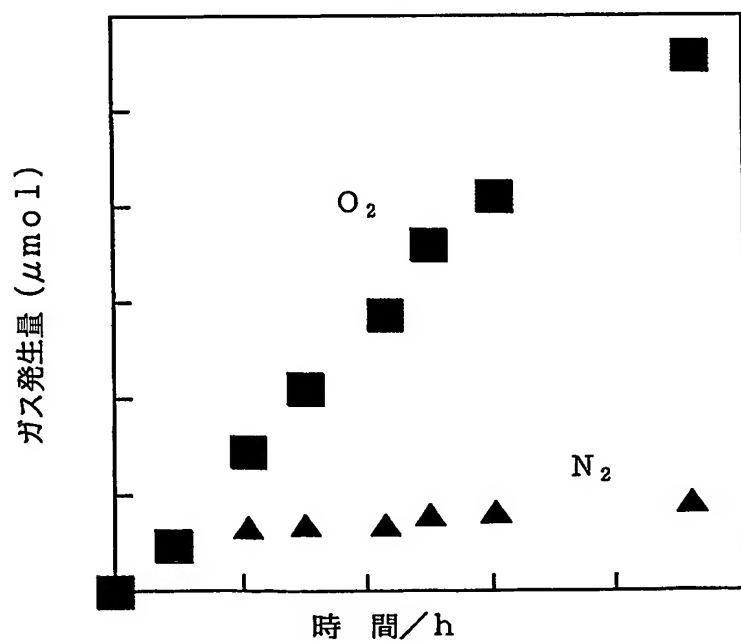


10/14

第18図

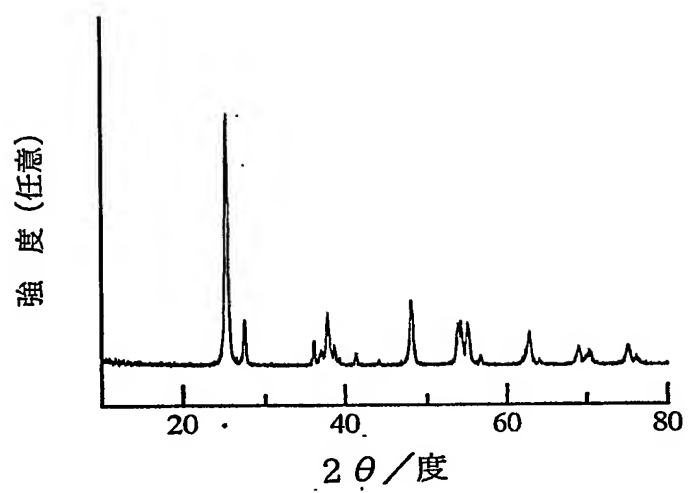


第19図

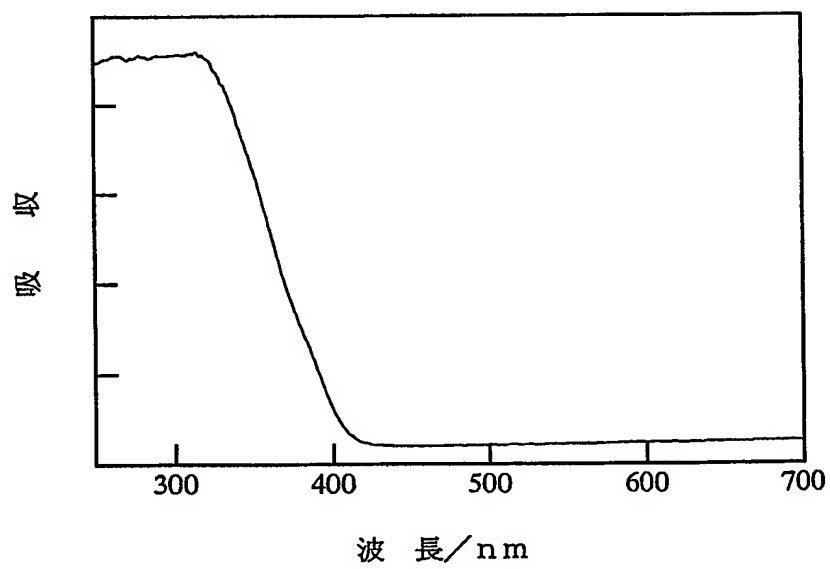


11/14

第20図; 比1

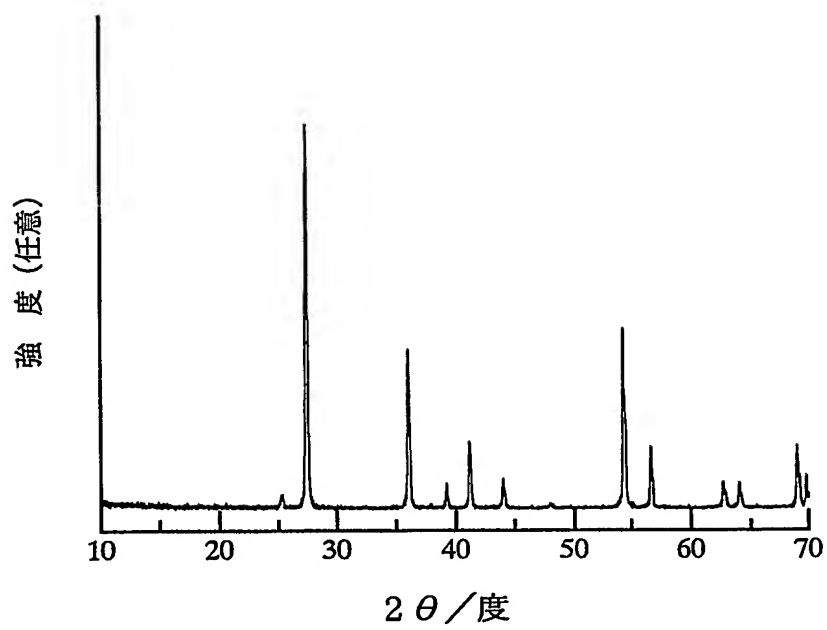


第21図; 比1

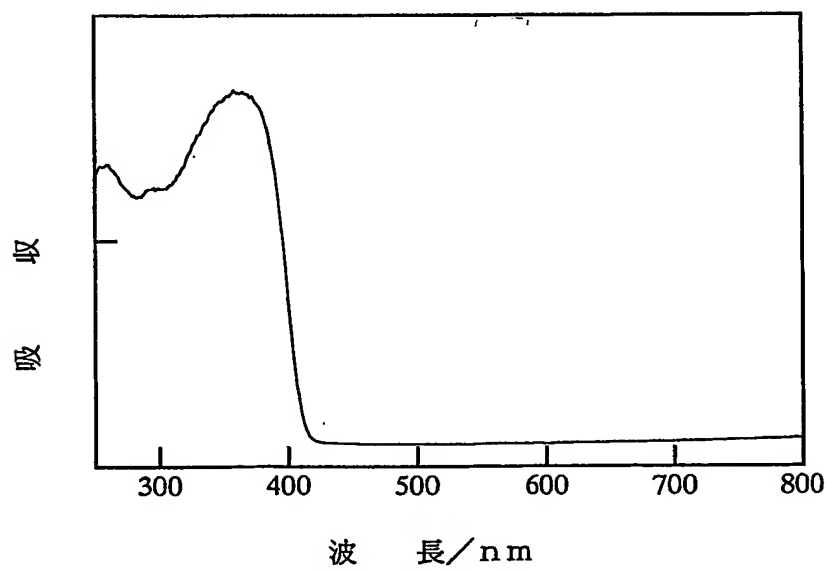


12/14

第22図；比2

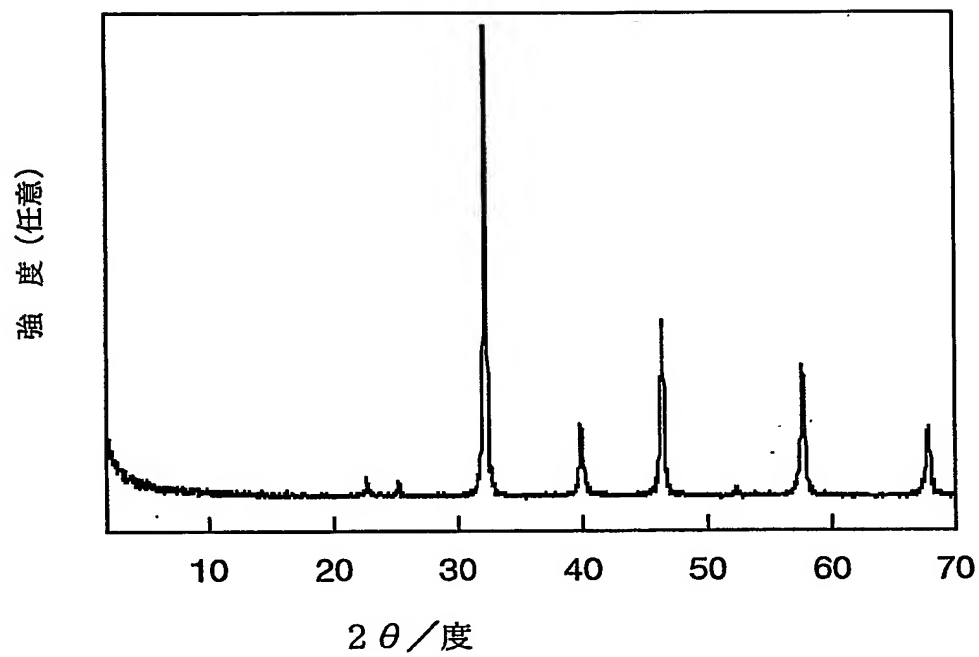


第23図；比2

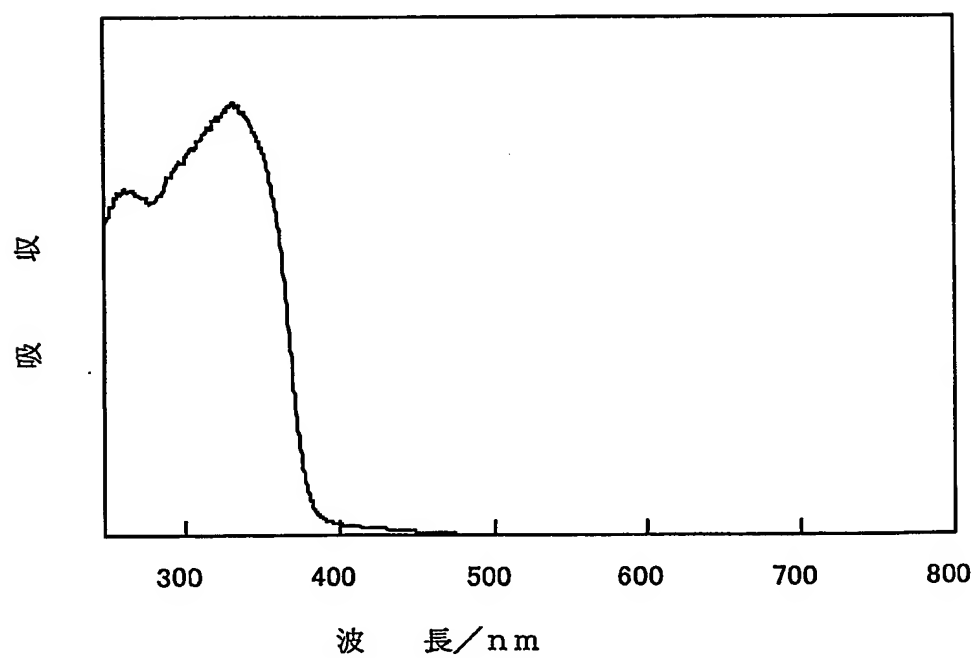


13/14

第24図; 比3

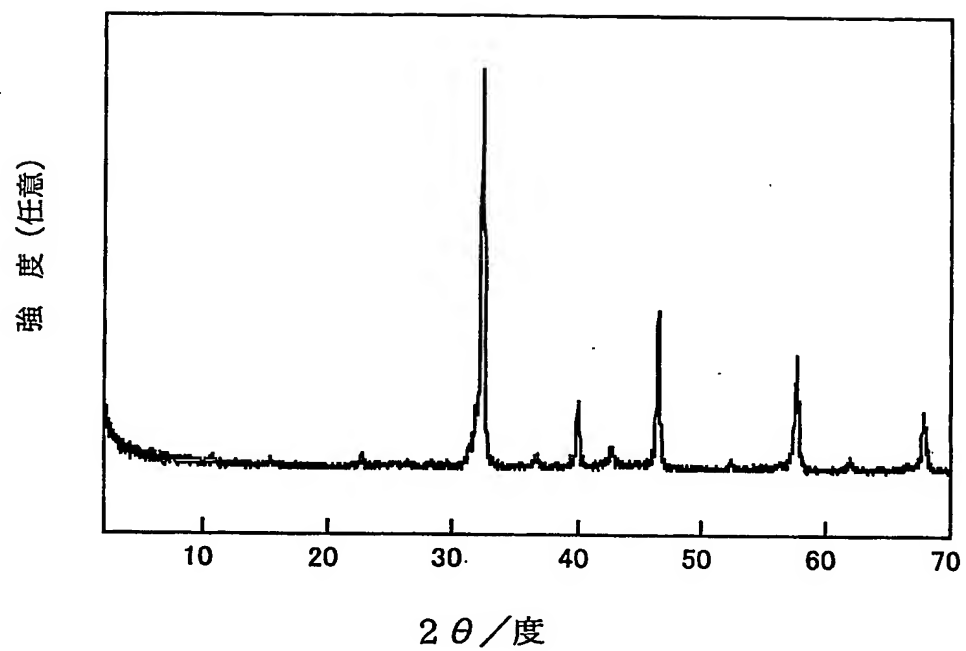


第25図; 比3

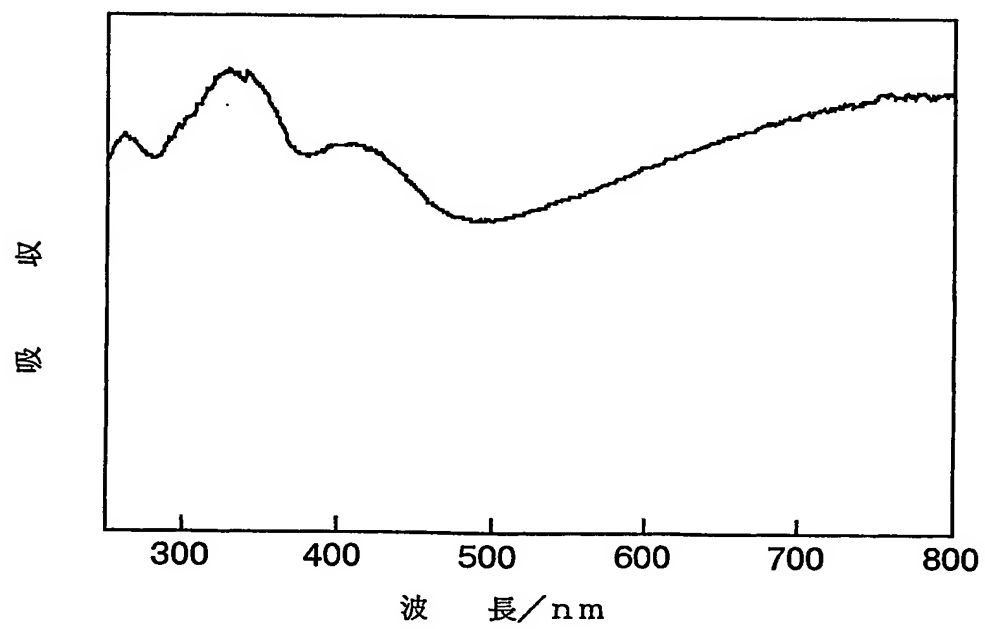


1 4 / 1 4

第 2 6 図 ; 比 4



第 2 7 図 ; 比 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08071

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/02, 27/24, C01G23/00//C01B3/04, 13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C01G23/00-23/08, C01B3/00-3/58,  
13/00-13/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS), CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 8-81223 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.),<br>26 March, 1996 (26.03.96),<br>Claims; examples<br>(Family: none) | 1-10                  |
| A         | JP 9-70533 A (Nikon Corp.),<br>18 March, 1997 (18.03.97),<br>Claims; examples<br>(Family: none)                  | 1-10                  |
| A         | JP 10-165820 A (Nikon Corp.),<br>23 June, 1998 (23.06.98),<br>Claims; examples<br>(Family: none)                 | 1-10                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2002 (11.11.02)Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08071

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | EP 870530 A1 (NIPPON SHEET CLASS CO., LTD.),<br>14 October, 1998 (14.10.98),<br>Claims<br>& WO 98/05413 A                      & US 6074981 A<br>& US 6194346 A   | 1-10                  |
| A         | JP 11-315398 A (Daiwa House Industry Co., Ltd.),<br>16 November, 1999 (16.11.99),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-10                  |
| P,X       | Kota NUKIMIZU, et al., "TiNF no Gosei to Kashiko<br>Shoshaka deno Hikari Shokubai Hanno", CSJ: The<br>Chemical Society of Japan Koen Yoshishu,<br>11 March, 2002 (11.03.02), Vol.81, No.1, page 122       | 1-10                  |
| P,X       | Asako KASAHARA, et al., "Shinki Fluoronitride-gata<br>Kashiko Otosei Hikari Shokubai no Gosei", CSJ: The<br>Chemical Society of Japan Koen Yoshishu,<br>11 March, 2002 (11.03.02), Vol.81, No.1, page 124 | 1-10                  |



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 35/02, 27/24, C01G 23/00//  
C01B 3/04, 13/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74, C01G 23/00-23/08,  
C01B 3/00-3/58, 13/00-13/36

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
JICSTファイル (JOIS), CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                           | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 8-81223 A (石原産業株式会社) 1996.03.26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)  | 1-10             |
| A               | JP 9-70533 A (株式会社ニコン) 1997.03.18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)   | 1-10             |
| A               | JP 10-165820 A (株式会社ニコン) 1998.06.23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし) | 1-10             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | EP 870530 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 1998.10.14, 特許請求の範囲 & WO 98/05413 A & US 6074981 A & US 6194346 A | 1-10             |
| A                     | JP 11-315398 A (大和ハウス工業株式会社) 1999.11.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)  | 1-10             |
| P X                   | 抜水幸太, 外6名, TiNFの合成と可視光照射下での光触媒反応, 日本化学会講演予稿集, 2002.03.11, 第81巻, 第1号, p. 122                                   | 1-10             |
| P X                   | 笠原麻子, 外5名, 新規フルオロナイトライド型可視光応答性光触媒の合成, 日本化学会講演予稿集, 2002.03.11, 第81巻, 第1号, p. 124                               | 1-10             |